

invent ID art
not english

-EXPRESS MAIL NO. EV170138468US

**(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. März 2002 (21.03.2002)**

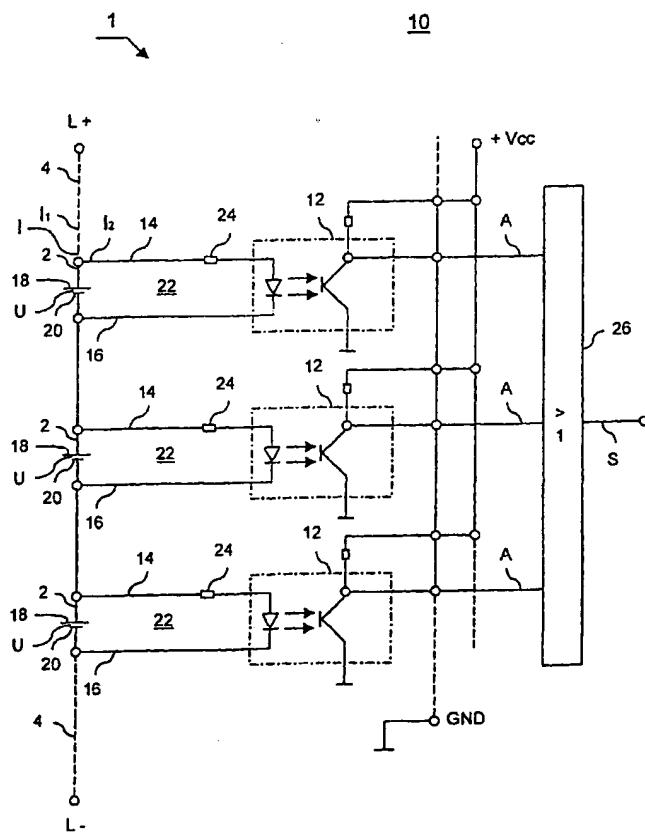
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/23658 A1

| | | |
|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : | H01M 8/04 | (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US</i>): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE). |
| (21) Internationales Aktenzeichen: | PCT/DE01/03367 | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: | 3. September 2001 (03.09.2001) | (72) Erfinder; und |
| (25) Einreichungssprache: | Deutsch | (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BETTE, Willi [DE/DE]; Pappelgasse 7c, 91056 Erlangen (DE). VOITLEIN, Ottmar [DE/DE]; An der Leite 3, 91475 Lonnerstadt (DE). |
| (26) Veröffentlichungssprache: | Deutsch | (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE). |
| (30) Angaben zur Priorität: | 100 45 435.6 14. September 2000 (14.09.2000) DE | (81) Bestimmungsstaaten (<i>national</i>): CA JP RU US |

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR OPERATING A FUEL CELL AND A FUEL CELL ARRANGEMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINER BRENNSTOFFZELLE UND BRENNSTOFFZELLENANORDNUNG



(57) Abstract: The invention relates to a fuel cell(2) or a fuel cell arrangement (1) comprising a plurality of fuel cells (2), and enables reliable monitoring of the operability of each/said fuel cell (2) using particularly simple means. According to the invention, a proportion (12) of the output current (1) provided by each/said fuel cell (2) is guided via an optically active element (12). The degree of operability of the fuel cell (2) can be deduced from an output signal (A) produced by the optically active element (12).

(57) Zusammenfassung: Eine Brennstoffzelle (2) oder eine Brennstoffzellenanordnung (1) mit einer Vielzahl von Brennstoffzellen (2) soll derart betrieben werden, daß mit besonders einfachen Mitteln eine zuverlässige Überwachung der oder jeder Brennstoffzelle (2) auf Funktionsfähigkeit hin ermöglicht ist. Dazu wird erfordungsgemäß für die oder jede Brennstoffzelle (2) ein Anteil (12) des von dieser gelieferten Ausgangstroms (I) über ein optisch aktives Element (12) geführt, wobei anhand eines vom optisch aktiven Element (12) erzeugten Ausgangssignals (A) auf den Grad der Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle (2) geschlossen wird.



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Beschreibung

Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle und Brennstoffzellenanordnung

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle oder einer Brennstoffzellenanordnung mit einer Mehrzahl von hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen. Sie betrifft weiter eine derartige Brennstoffzellenanordnung.

Brennstoffzellen können zur umweltfreundlichen Erzeugung von Elektrizität dienen. In einer Brennstoffzelle läuft nämlich ein Prozeß ab, der im wesentlichen eine Umkehrung der Elektrolyse darstellt. In einer Brennstoffzelle wird dafür ein Wasserstoff aufweisender Brennstoff einer Anode und ein Sauerstoff aufweisender Hilfsstoff einer Kathode zugeleitet. Anode und Kathode sind dabei elektrisch über eine Elektrolytschicht voneinander getrennt, wobei die Elektrolytschicht zwar einen Ionenaustausch zwischen dem Brennstoff und dem Sauerstoff zuläßt, ansonsten aber eine gasdichte Trennung von Brennstoff und Hilfsstoff sicherstellt. Infolge des Ionenaustauschs kann im Brennstoff enthaltener Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser reagieren, wobei sich an der brennstoffseitigen Elektrode oder Anode Elektronen anreichern und an der hilfsstoffseitigen Elektrode oder Kathode Elektronen aufgenommen werden. Somit baut sich beim Betrieb der Brennstoffzelle eine Potentialdifferenz oder Spannung zwischen Anode und Kathode auf. Die Elektrolytschicht, die bei einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle als keramischer Festelektrolyt oder bei einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle als Polymer-Membran ausgebildet sein kann, hat somit die Funktion, die Reaktanten voneinander zu trennen, die Ladung in Form von Ionen zu überführen und einen Elektronenkurzschluß zu verhindern.

Aufgrund der elektrochemischen Potentiale der üblicherweise eingesetzten Stoffe kann in einer derartigen Brennstoffzelle unter normalen Betriebsbedingungen eine Elektrodenspannung von etwa 0,6 bis 1,0 V aufgebaut und während des Betriebs

5 aufrechterhalten werden. Für technische Anwendungen, in denen abhängig vom Einsatzzweck oder der geplanten Belastung eine wesentlich höhere Gesamtspannung gefordert sein kann, sind daher üblicherweise eine Mehrzahl von Brennstoffzellen in der Art eines Brennstoffzellenstapels derart elektrisch in Reihe

10 geschaltet, daß die Summe der von den Brennstoffzellen jeweils gelieferten Elektrodenspannungen der geforderten Gesamtspannung entspricht oder diese übersteigt. Je nach geforderter Gesamtspannung kann die Anzahl der Brennstoffzellen in einem derartigen Brennstoffzellenstapel beispielsweise 50 o-

15 der mehr betragen.

Bei Verwendung eines derartigen Brennstoffzellenstapels in einer Brennstoffzellenanordnung kann es bedeutsam sein, jede einzelne Brennstoffzelle kontinuierlich oder zyklisch auf ihre Funktionsfähigkeit hin zu überwachen. Infolge von Alterung oder anderen Einflüssen kann nämlich beispielsweise ein lochartiger Defekt in der Elektrolytschicht einer Brennstoffzelle auftreten, so daß der im Brennstoff enthaltene Wasserstoff in unmittelbaren Kontakt mit dem Sauerstoff gelangen könnte. Dabei könnte eine mit Energiefreisetzung verbundene katalytische Verbrennung von Wasserstoff eintreten, die sich bei aufrechterhaltener Gaszufuhr zur Brennstoffzelle ausweiten und den betroffenen Schadensbereich noch vergrößern könnte. Für einen sicheren und zuverlässigen Betrieb eines derartigen

20 Brennstoffzellenstapels können daher Mittel vorgesehen sein, die bei eintretenden Funktionsstörungen und insbesondere bei auftretendem Gasdurchbruch durch die Elektrolytschicht die Gaszufuhr zur betroffenen Brennstoffzelle innerhalb kürzester

25 Reaktionszeit unterbrechen, um somit eine Schadensausweitung

30 zu verhindern.

35

Zur Feststellung eines derartigen Störfalls oder Gasdurchbruchs kann die von der jeweiligen Brennstoffzelle gelieferte Elektrodenspannung als geeigneter Überwachungsparameter dienen. Ein Gasdurchbruch in einer Brennstoffzelle äußert sich 5 nämlich unter anderem durch ein charakteristisches Absinken der Elektrodenspannung. Bei ansonsten bekannten Betriebsparametern kann somit für eine Brennstoffzelle, abhängig bei spielsweise von ihrer Dimensionierung, ein charakteristischer Grenzspannungswert vorgegeben werden. Bei einem Absinken der 10 Elektrodenspannung unter diesen Grenzspannungswert wird vom Eintreten eines Störfalls der genannten Art ausgegangen und die Gaszufuhr zur betroffenen Brennstoffzelle unterbrochen.

Gerade für eine Brennstoffzellenanordnung mit einer großen 15 Vielzahl von Brennstoffzellen ist jedoch die Überwachung der individuellen Elektrodenspannungen vergleichsweise aufwendig. Einerseits könnte dabei lediglich die Gesamtspannung der Brennstoffzellenanordnung oder eines Brennstoffzellenstapels überwacht werden, wobei jedoch beim Absinken der Gesamtspannung eine Zuordnung zur individuell betroffenen Brennstoffzelle und somit zur Fehlerursache nicht möglich ist. Andererseits wird eine individuelle Spannungsmessung an jeder einzelnen Brennstoffzelle oder an geeignet zusammengefaßten Brennstoffzellengruppen innerhalb eines Brennstoffzellenstapels erschwert durch das vergleichsweise hohe elektrische Potential der Brennstoffzellen insgesamt. Dieses kann, abhängig 25 von der Anzahl der insgesamt in Serie geschalteten Brennstoffzellen, Werte bis beispielsweise in den Kilovoltbereich annehmen.

30 Zur individuellen Spannungsmessung an jeder einzelnen Brennstoffzelle vorgesehene Meßsysteme, die die Anforderungen an Isolation und Ansprechgeschwindigkeit erfüllen, können bei spielsweise vorgesetzte Trennverstärker zur Potentialtrennung in jedem Meßkanal umfassen. Dabei kann eine Weiterverarbeitung der abgegriffenen Zellspannungssignale zur Bildung 35 eines Abschaltsignals mittels vorgesehener Spannungs-

komparatoren erfolgen, wobei das jeweilige Abschaltsignal bei Unterschreitung eines fest vorgegebenen Spannungsgrenzwerts erzeugt wird. Derartige Meßeinrichtungen, die die individuelle Erfassung von Elektrodenspannungen einzelner Brennstoffzellen innerhalb einer umfangreichen Brennstoffzellenanordnung erlauben, sind jedoch insbesondere infolge der Anforderungen an die Isolierungen und bei einer hohen Ansprechgeschwindigkeit besonders aufwendig, wozu nicht zuletzt auch die vergleichsweise große Anzahl an erforderlichen Meßkanälen beträgt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle oder einer Brennstoffzellenanordnung mit einer Vielzahl von Brennstoffzellen anzugeben, das mit einfachen Mitteln eine zuverlässige Überwachung der oder jeder Brennstoffzelle oder einer Gruppe von Brennstoffzellen auf Funktionsfähigkeit hin erlaubt. Weiterhin soll eine für die Durchführung des Verfahrens besonders geeignete Brennstoffzellenanordnung angegeben werden.

Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, indem für die oder jede Brennstoffzelle ein Anteil des von dieser gelieferten Ausgangstroms über ein optisch aktives Element geführt wird, wobei anhand eines vom optisch aktiven Element erzeugten Ausgangssignals auf den Grad der Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle geschlossen wird.

Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, daß ein zuverlässiges Verfahren zur Überwachung der Funktionsfähigkeit individueller Brennstoffzellen auf der Überwachung der jeweils gelieferten Elektrodenspannung basieren sollte. Für eine Weiterverarbeitung mit vergleichsweise geringem Aufwand sollte eine frühzeitige Umsetzung des Spannungswerts in eine Signalform erfolgen, durch die einerseits die Anzahl an erforderlichen Bauteilen gering gehalten werden kann, und die andererseits auf besonders einfache und geeignete Weise eine sichere Potentialtrennung oder Isolation von Auswerteeinhei-

ten vom eigentlichen Brennstoffzellenblock ermöglicht. Dazu ist vorgesehen, die zur Funktionsüberwachung der Brennstoffzelle als Parameter geeignete Elektrodenspannung besonders frühzeitig in ein optisches Signal umzusetzen.

5

Zweckmäßigerweise wird als aktives optisches Element ein Optokoppler oder eine Fotodiode verwendet. Für diese beiden Alternativen liegt insbesondere eine hohe Verfügbarkeit der Bauteile vor, wobei die Bauteile auch auf besonders einfache Weise in entsprechende Meßschaltungen integrierbar sind. Zudem ist bei diesen Anordnungen jeweils ein digitalisiertes, für die Funktionstüchtigkeit der jeweiligen Brennstoffzelle charakteristisches Ausgangssignal erzeugbar, so daß auf besonders einfache Weise eine zentrale Auswertung in einer allen Brennstoffzellen gemeinsamen Auswerteeinheit ermöglicht ist.

Für eine zuverlässige und auch bei einer großen Anzahl zu überwachender Brennstoffzellen mit vergleichsweise einfachen Mitteln realisierbare Funktionsüberwachung der Brennstoffzellen kann der Vergleich der jeweils vorhandenen Elektrodenspannung mit einem Grenzwert bereits ausreichend sein. Ein mit besonders geringem Auswand realisierbares Überwachungskonzept basiert daher in besonders vorteilhafter Ausgestaltung auf einer Überwachung für jede individuelle Brennstoffzelle, ob die Elektrodenspannung dieser Brennstoffzelle einen vorgebbaren Spannungsgrenzwert jeweils gerade über- oder unterschreitet, unter Verzicht auf eine Auswertung des Absolutwerts der jeweiligen Elektrodenspannung.

30

Zur Verwendung eines derartigen Grenzwerts wird vorteilhaft erweise ein dem optisch aktiven Element zugeordnetes Vorschaltelement derart eingestellt, daß bei Abgabe einer Ausgangsspannung oder Elektrodenspannung in Höhe des vorgebbaren Spannungsgrenzwerts durch die Brennstoffzelle der Anteil des dem optisch aktiven Element zugeführten Ausgangsstroms einem für dieses charakteristischen Schwellstrom entspricht. Dabei

- werden die Spannungs- und Stromwerte derart eingestellt, daß bei einer Elektrodenspannung in Höhe von mindestens dem vorgebbaren Spannungsgrenzwert der dem aktiven optischen Element zugeführte Strom oberhalb von dessen Aktivierungsschwelle
- 5 liegt, so daß es in diesem Fall ein optisches Ausgangssignal erzeugt. Falls hingegen die von der Brennstoffzelle geliefer- te Ausgangsspannung oder Elektrodenspannung den vorgebbaren Spannungsgrenzwert unterschreitet, unterschreitet damit auch der dem optisch aktiven Element zugeführte Strom dessen Akti-
10 vierungsgrenze, so daß in diesem Fall kein optisches Aus- gangssignal emittiert wird. Die Erkennung der Funktionsfähig- keit der jeweiligen Brennstoffzelle erfolgt dann durch Über- prüfung, ob das zugeordnete optisch aktive Element ein opti- sches Ausgangssignal erzeugt oder nicht.
- 15 Bei Überwachung einer Mehrzahl von elektrisch in Reihe oder hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen erfolgt die Er- kennung eines Störfalls vorteilhafterweise in der Art einer logischen „ODER“- Verknüpfung, wobei bei Erkennung eines
20 Störfalls in einer der überwachten Brennstoffzellen ein Störfallsignal für die gesamte Brennstoffzellenanordnung oder ei- nen gesamten Brennstoffzellenstapel ausgegeben wird. Dies ist erreichbar, indem vorteilhafterweise in einer eine Mehrzahl von hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen umfassenden
25 Brennstoffzellenanordnung jede Brennstoffzelle jeweils mit- tels eines ihr zugeordneten optisch aktiven Elements auf Funktionsfähigkeit überwacht wird. Eine individuelle Zuord- nung zur eigentlichen Fehlerquelle ist dabei ermöglicht, in- dem die Fotodioden jeweils zusätzlich ein optisch sichtbares
30 Signal aussenden, das vom Bedienungspersonal beobachtbar ist.

Bezüglich der Brennstoffzellenanordnung mit einer Anzahl von Brennstoffzellen wird die angegebene Aufgabe gelöst, indem die Ausgangselektroden der oder jeder Brennstoffzelle jeweils
35 über eine zu einem Lastkreis parallel geschaltete Seiten- schleife miteinander verbunden sind, in die jeweils ein op- tisch aktives Element geschaltet ist.

Die parallel zum Lastkreis und somit auch parallel zu den mit der jeweils überwachten Brennstoffzelle in Reihe geschalteten weiteren Brennstoffzellen geschaltete Seitenschleife erlaubt 5 dabei die Abzweigung eines Anteils des von der Brennstoffzelle gelieferten Ausgangstroms, mit dem das in die Seitenschleife geschaltete optisch aktive Element bespeisbar ist. In Abhängigkeit von den charakteristischen Parametern der dabei verwendeten Bauteile besteht dabei ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang zwischen dem dem optisch aktiven Element zugeführten Strom und der von der jeweils überwachten Brennstoffzelle gelieferten Ausgangs- oder Elektrodenspannung. Eine Überwachung des dem optisch aktiven Element zugeführten Stroms ermöglicht somit Rückschlüsse auf die von der 10 Brennstoffzelle gelieferte Ausgangs- oder Elektrodenspannung. 15

Im optisch aktiven Element ist der diesem zugeführte Strom weiterhin auf eindeutige Art und Weise in ein optisches Ausgangssignal umsetzbar. Dieses Ausgangssignal ist somit ebenfalls 20 in eindeutiger Weise mit der von der Brennstoffzelle gelieferten Ausgangs- oder Elektrodenspannung korreliert, so daß über eine Überwachung des optischen Ausgangssignals eine Überwachung der Ausgangs- oder Elektrodenspannung der Brennstoffzelle und somit eine Überwachung der Funktionsfähigkeit 25 der Brennstoffzelle ermöglicht ist.

Das den Brennstoffzellen jeweils zugeordnete optisch aktive Element ist dabei zweckmäßigerweise als Optokoppler oder als Fotodiode ausgebildet. Die Fotodiode ist in weiterer vorteilhafte Ausgestaltung ausgangsseitig über ein optisches System 30 mit einem zugeordneten optischen Sensor, insbesondere mit einem Fototransistor, verbunden. Bei diesen Anordnungen erfolgt somit die Ausgabe eines digitalen oder digitalisierbaren Signals in Abhängigkeit vom vom optisch aktiven Element gelieferten Ausgangssignal, wobei gleichzeitig auf besonders einfache Weise eine zuverlässige Isolierung und Potentialent- 35

kopplung von der zu überwachenden Brennstoffzelle oder Brennstoffzellenanordnung gewährleistet ist.

- Vorteilhafterweise ist die Fotodiode hinsichtlich ihrer
- 5 Strom-Spannungs-Charakter derart bemessen, daß bei Abgabe einer Ausgangsspannung oder Elektrodenspannung in Höhe des vorgebbaren Spannungsgrenzwerts durch die Brennstoffzelle der Anteil des der Fotodiode zugeführten Ausgangstroms einem für dieses charakteristischen Schwellstrom entspricht. In alter-
- 10 nativer vorteilhafter Ausgestaltung ist zu dem oder jedem optisch aktiven Element in der jeweiligen Seitenschleife ein Vorschaltelement in Reihe geschaltet. Dieses Vorschaltelement ist dabei vorteilhafterweise derart dimensioniert oder ausgebildet, daß bei Abgabe einer Ausgangs- oder Elektrodenspan-
- 15 nung durch die Brennstoffzelle in Höhe eines vorgebbaren Spannungsgrenzwerts der die Seitenschleife durchfließende Anteil des Ausgangstroms sich derart einstellt, daß er grade einen für das optische Element charakteristischen Schwellstrom erreicht.
- 20 In diesen beiden Alternativen ist somit sichergestellt, daß das optisch aktive Element ein Ausgangssignal nur bei Erreichen oder Überschreiten des Spannungsgrenzwerts durch die Ausgangs- oder Elektrodenspannung der jeweiligen Brennstoff-
- 25 zelle emittiert. Bei Unterschreiten des Spannungsgrenzwerts durch die Ausgangs- oder Elektrodenspannung der Brennstoffzelle findet hingegen im optisch aktiven Element keine Emission eines Ausgangssignals statt. In einer nachfolgend angeordneten Auswerteeinheit kann somit aus dem Vorliegen eines
- 30 vom jeweiligen optisch aktiven Element emittierten Ausgangssignals unmittelbar auf die Funktionsfähigkeit der zugeordneten Brennstoffzelle geschlossen werden.
- Das Vorschaltelement kann dabei insbesondere als Vorwider-
- 35 stand ausgebildet sein. Bei vergleichsweise höheren Ausgangsspannungen, beispielsweise bei der Überwachung einer Gruppe

von zusammengeschalteten Brennstoffzellen insgesamt, kann als Vorschaltelement auch eine Zenerdiode vorgesehen sein.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung ist jedem optisch aktiven Element eine Transformationseinheit zur Umsetzung eines Ausgangssignals in ein elektrisches Diagnosesignal zugeordnet, wobei die Diagnosesignale einer gemeinsamen Auswerteeinheit zuführbar sind. Somit ist in der gemeinsamen Auswerteeinheit bedarfsweise eine individuelle, auf einzelne Brennstoffzellen gerichtete, oder eine globale, auf die Brennstoffzellenanordnung insgesamt oder auf Gruppen von Brennstoffzellen gerichtete Überwachung möglich.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß durch die Bespeisung eines optisch aktiven Elements mit einem Anteil des von der jeweiligen Brennstoffzelle gelieferten Ausgangstroms eine besonders günstige, die Funktionsfähigkeit der jeweils überwachten Brennstoffzelle charakterisierende Signalform erzeugbar ist. Durch die in unmittelbarer räumlicher Nähe der Brennstoffzelle ermöglichte Erzeugung eines für die Ausgangs- oder Elektrodenspannung der Brennstoffzelle charakteristischen optischen Signals kann einerseits die Anzahl der in unmittelbarer Nähe der Brennstoffzelle angeordneten und somit den durch diese hervorgerufenen besonderen thermischen Belastungen ausgesetzten Bauteile gering gehalten werden, wobei andererseits auf besonders einfache Weise eine Potentialtrennung von der Brennstoffzellenanordnung an sich ermöglicht ist. Die in unmittelbarer räumlicher Nähe der jeweiligen Brennstoffzelle vorgesehenen Bauteile, insbesondere Optokoppler oder Fotodiode, sind zudem vergleichsweise klein, so daß auf besonders einfache Weise eine Montage unmittelbar am Ort der Brennstoffzelle ermöglicht ist. Die Potentialtrennung einer nachgeschalteten Auswerteeinheit von der zu überwachenden Brennstoffzellenanordnung kann zudem, insbesondere durch den Einsatz von Lichtwellenleitern in Verbindung mit einer Fotodiode, bis zu beliebig hohen Isolationsspannungen erfolgen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand einer Zeichnung näher erläutert. Darin Zeigen:

- 5 Figur 1 schematisch eine Brennstoffzellenanordnung mit einer Anzahl von Brennstoffzellen und mit einem Überwachungssystem, und
Figur 2 eine alternative Ausführungsform einer Brennstoffzellenanordnung.

10

Gleiche Teile sind in beiden Figuren mit den selben Bezugszahlen versehen.

Die Brennstoffzellenanordnung 1 gemäß Figur 1 ist als Gleichstromquelle zur Erzeugung elektrischer Energie ausgebildet.
15 Die Brennstoffzellenanordnung 1 umfaßt eine Anzahl von elektrisch in Reihe oder hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen 2, von denen im Ausführungsbeispiel lediglich drei in schematischer Darstellung gezeigt sind. Die Brennstoffzellenanordnung 1 kann aber auch jede beliebige andere Anzahl von Brennstoffzellen zwei umfassen, wobei sich im konkreten Fall die insgesamt vorgesehene Anzahl von Brennstoffzellen zwei nach der durch den Einsatzzweck oder die Last vorgegebene geforderte Gesamtspannung und der von einer einzelnen Brennstoffzelle 2 lieferbaren Ausgangs- oder Elektrodenspannung richtet. Durch die Hintereinanderschaltung der Brennstoffzellen 2 ist die insgesamt von der Brennstoffzellenanordnung 1 lieferbare Ausgangsspannung gegeben durch die Summe der Ausgangsspannungen der einzelnen Brennstoffzellen 2, so daß
20 durch eine geeignete Wahl der Anzahl der Brennstoffzellen 2 sichergestellt werden kann, daß die Brennstoffzellenanordnung 1 eine geforderte Sollspannung als Ausgangsspannung liefern kann. Die Brennstoffzellenanordnung 1 und somit auch die in Reihe geschalteten Brennstoffzellen 2 sind über einen in Figur 1 angedeuteten Lastkreis 4 mit einer nicht näher dargestellten Last, beispielsweise mit einem Gleichstromverbraucher, verbunden.
25
30
35

Zusätzlich zu den Brennstoffzellen 2 umfaßt die Brennstoffzellenanordnung 1 ein Überwachungssystem 10, mit dem jede der Brennstoffzellen 2 kontinuierlich oder zyklisch auf Funktionsfähigkeit hin überprüfbar ist. Das Überwachungssystem 10 umfaßt für jede Brennstoffzelle 2 ein dieser zugeordnetes optisch aktives Element 12, das im Ausführungsbeispiel 1 gemäß Figur 1 als Optokoppler ausgebildet ist. Jedes optisch aktive Element 12 ist eingangsseitig über Leitungen 14, 16 mit den Elektroden 18, 20 der jeweils zugeordneten Brennstoffzelle 2 verbunden. Somit bilden die Leitungen 14, 16 eine Seitenschleife 22, in die das jeweilige optisch aktive Element 12 geschaltet ist. Die Seitenschleife 22 ist elektrisch parallel zum Lastkreis 4 und zu den jeweils anderen, mit der jeweiligen Brennstoffzelle 2 in Reihe geschalteten weiteren Brennstoffzellen 2 geschaltet. Innerhalb jeder Seitenschleife 22 ist zum optisch aktiven Element 12 zudem ein Vorschaltelement 24, nämlich im Ausführungsbeispiel ein Vorwiderstand, elektrisch in Reihe geschaltet.

Ausgangsseitig sind die im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 als Optokoppler ausgebildeten optisch aktiven Elementen 12 mit einer Auswerteeinheit 26 verbunden. Die Auswerteeinheit 26 ist dabei insbesondere für die Verarbeitung und Digitalisierung der von den optisch aktiven Elementen 12 gelieferten Signale ausgebildet. Eine Weiterverarbeitung dieser Signale erfolgt somit im Ausführungsbeispiel digitalisiert, so daß auch bei Verwendung einer vergleichsweise geringen Leitungsanzahl oder eines Bussystems eine eindeutige Zuordnung eines auszuwertenden Signals zur ursprünglich überwachten Brennstoffzelle 2 möglich ist. Zur Erzeugung eines Störsignals S ist die Auswerteeinheit 26 zudem in der Art einer logischen „ODER“-Verknüpfung derart ausgebildet, daß für jede für eine individuelle Brennstoffzelle 2 erkannte Störung ein Störungssignal S für die gesamte Brennstoffzellenanordnung 1 erzeugt wird. Ein von der Auswerteeinheit 26 erzeugtes Störsignal S führt in der Art einer Schutzabschaltung in nicht näher dar-

gestellter Weise dazu, daß die Brennstoffzufuhr zur jeweils betroffenen Brennstoffzelle 2 oder bedarfsweise zur gesamten Brennstoffzellenanordnung 1 unterbunden wird.

- 5 Die Brennstoffzellenanordnung 1 und insbesondere das Überwachungssystem 10 ist für eine besonders einfache Überwachung der Funktionsfähigkeit der Brennstoffzellen 2 ausgebildet.
Beim Betrieb der Brennstoffzellenanordnung 1 erzeugt nämlich jede Brennstoffzelle 2 eine Ausgangs- oder Elektrodenspannung
- 10 U. Infolge dieser Elektrodenspannung U liefert die jeweilige Brennstoffzelle 2 einen Ausgangstrom I, der sich in einen ersten, den Lastkreis 4 bespeisenden Anteil I₁ und in einen zweiten, die zugeordnete Seitenschleife 22 bespeisenden Anteil I₂ aufteilt. Das Aufteilungsverhältnis der Anteile I₁
- 15 und I₂ ist dabei bestimmt durch die Widerstandsverteilung im Lastkreis 4 und in der Seitenschleife 22. Bei bekanntem Widerstandsverhältnis zwischen Lastkreis 4 und Seitenschleife 22 können somit aus dem die Seitenschleife 22 bespeisenden Anteil I₂ auch Rückschlüsse auf die Elektrodenspannung U der
- 20 jeweiligen Brennstoffzelle 2 gezogen werden.

- Als Kriterium zur Feststellung, ob eine Brennstoffzelle 2 funktionsfähig ist, ist ein Vergleich der von ihr gelieferten Elektrodenspannung U mit einem Spannungsgrenzwert UG vorgesehen: falls die Elektrodenspannung U einer Brennstoffzelle 2 den Spannungsgrenzwert UG übersteigt, wird auf Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle 2 geschlossen. Falls dagegen die Elektrodenspannung U der Brennstoffzelle 2 geringer ist als der Spannungsgrenzwert UG, so wird auf Fehlerhaftigkeit der Brennstoffzelle 2 geschlossen und eine Brennstoffzufuhr zu dieser Brennstoffzelle 2 sofort unterbunden.

- Zur Feststellung, ob eine Brennstoffzelle 2 eine Elektroden- spannung U von mehr als den Spannungsgrenzwert UG erzeugt und somit als funktionsfähig anzusehen ist, ist die Brennstoffzellenanordnung 1 derart ausgebildet, daß das einer Brennstoffzelle 2 zugeordnete optische Element 12 dann ein an die

13

- Auswerteeinheit 26 weiterleitbares Ausgangssignal A erzeugt, wenn die Elektrodenspannung U der entsprechenden Brennstoffzelle 2 den Spannungsgrenzwert UG übersteigt. Die Erzeugung eines Ausgangssignals A durch das optisch aktive Element 12
- 5 unterbleibt hingegen, wenn die Elektrodenspannung U der Brennstoffzelle 2 geringer ist als der Spannungsgrenzwert UG.

Dazu sind das als Optokoppler ausgebildete aktive optische Element 12 und der zu diesem in der jeweiligen Seitenschleife

10 22 in Reihe geschaltete Vorschaltelement 24 derart dimensioniert, daß sich - auch im Hinblick auf die Widerstandsverhältnisse im Lastkreis 4 - in dem Fall, in dem die zugehörige Brennstoffzelle 2 eine Ausgangs- oder Elektrodenspannung U in Höhe des Spannungsgrenzwerts UG erzeugt, in der Seitenschleife 22 ein Anteil I2 des Ausgangstroms I der Brennstoffzelle 2 gerade in Höhe von einem charakteristischen Schwellstrom des optisch aktiven Elements 12 einstellt. Der charakteristische Schwellstrom ist dabei dadurch definiert, daß das optisch aktive Element 12 bei Strömen von mehr als diesem

15 20 Schwellstrom ein optisches Ausgangssignal A erzeugt, bei Strömen unterhalb dieses Schwellstroms jedoch nicht.

In der Brennstoffzellenanordnung 1 ist somit sichergestellt, daß für den Fall, daß sämtliche optisch aktiven Elemente 12

25 ein Ausgangssignal A erzeugen, von einem störungsfreien Betrieb sämtlicher Brennstoffzellen 2 ausgegangen werden kann. Bleibt jedoch für mindestens eins der optisch aktiven Elemente 12 das Ausgangssignal A aus, so ist von einem Störfall für die zugeordnete Brennstoffzelle 2 auszugehen. In diesem Fall

30 wird die Brennstoffzufuhr zur betroffenen Brennstoffzelle 2 unterbunden und ein Störfallsignal S für die gesamte Brennstoffzellenanordnung 1 erzeugt.

Die Brennstoffzellenanordnung 1' gemäß Figur 2 weist als optisch aktives Element 12, das jeweils für eine Brennstoffzelle 2 in die zugehörige Seitenschleife 22 geschaltet ist, eine Photodiode auf. Die Photodiode ist ausgangsseitig jeweils über

einen Lichtwellenleiter 30, insbesondere über ein Glasfaserkabel, mit einem zugeordneten lichtempfindlichen Bauteil, nämlich mit einem Phototransistor 32, verbunden. Die Phototransistoren 32 sind dabei derart geschaltet, daß bei Eintreffen eines optischen Signals O über den Lichtwellenleiter 30 ein entsprechendes Ausgangssignal A erzeugt und für die Auswerteeinheit 26 bereitgestellt wird.

Auch die im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 als optisch aktives Element 12 vorgesehenen Fotodioden und die diesen zugeordneten Vorschaltelement 24 sind, insbesondere im Hinblick auf den Lastkreis 4, derart dimensioniert, daß bei Erreichen oder Überschreiten des Spannungsgrenzwerts UG durch die Elektrodenspannung U der Brennstoffzellen 2 sich in der Seitenschleife 22 ein Anteil I2 des Ausgangstroms der Brennstoffzelle 2 einstellt, der oberhalb eines charakteristischen Schwellstroms für die jeweilige Fotodiode liegt. Somit ist auch in dieser Ausführungsform sichergestellt, daß die als optisch aktives Element 12 vorgesehenen Fotodioden jeweils ausschließlich dann ein optisches Ausgangssignal A liefern und über den jeweiligen Lichtwellenleiter 30 abgeben, wenn die Elektrodenspannung U der jeweiligen Brennstoffzelle 2 ausreichend hoch und die Brennstoffzelle 2 somit funktionsfähig ist.

Die Brennstoffzellenanordnung 1' gemäß Figur 2 ist zudem insbesondere wegen der Verwendung der Lichtwellenleiter 30 besonders flexibel einsetzbar, wobei besonders auch vergleichsweise hohe Isolationsspannungen, d. h. eine vergleichsweise weitreichende elektrische Entkopplung der Auswerteeinheit 26 von den eigentlichen Brennstoffzellen 20, ermöglicht sind.

In einer alternativen Ausführungsform kann die Brennstoffzellenanordnung 1' gemäß Figur 2 auch unter Verzicht auf die Vorschaltelemente 24 in den Seitenschleifen 22 ausgebildet sein. In diesem Fall, der insbesondere abhängig von für die Brennstoffzellen 2 und/oder für die in den Lastkreis 4 ge-

schaltete Last charakteristischen Betriebsparametern bedeutsam sein kann, sind die Fotodioden an sich derart gewählt, daß ihre Strom-Spannungs-Charakteristik in der vorgesehenen Weise auf den vorgebbaren Spannungsgrenzwert UG abgestimmt

5 ist: die Fotodioden sind dabei derart gewählt oder dimensioniert, daß der die Seitenschleife 22 bei einer Elektroden- spannung U in Höhe des Spannungsgrenzwerts UG bespeisende Anteil I2 des Ausgangstroms I der jeweiligen Brennstoffzelle 2 einem charakteristischen Schwellstrom der jeweiligen Fotodio-
10 de entspricht.

In allen genannten Fällen ist sichergestellt, daß für den Fall, daß ein optisch aktives Element 12 ein Ausgangssignal A erzeugt, darauf geschlossen werden kann, daß die zugehörige
15 Brennstoffzelle 2 eine Elektrodenspannung U von mehr als dem vorgesehenen Spannungsgrenzwert UG erzeugt und somit funktionsfähig ist. Eine je nach Bedarfsfall kontinuierliche oder zyklische Funktionsüberwachung jeder einzelnen Brennstoffzelle 2 ist somit auf besonders einfache Weise möglich, wobei
20 bei Ausbleiben eines Ausgangssignals A auf Eintritt einer Störung der zugehörigen Brennstoffzelle 2 geschlossen werden kann. Eine besonders hohe Fehlersicherheit dieses Überwa- chungskonzepts ist auch dadurch gefördert, daß die Funktions- fähigkeit der Brennstoffzellen 2 durch aktive Bauteile, näm-
25 lich die optisch aktiven Elemente 12, erfolgt: somit kann un- abhängig vom Betriebszustand oder der Verfügbarkeit von Ne- benkomponenten bei Vorliegen eines Ausgangssignals A mit be- sonders hoher Zuverlässigkeit von einer Funktionsfähigkeit der zugehörigen Brennstoffzelle 2 ausgegangen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle (2), bei dem ein Anteil (I2) des von der Brennstoffzelle (2) gelieferten Ausgangstroms (I) über ein optisch aktives Element (12) geführt wird, wobei anhand eines vom optisch aktiven Element (12) erzeugten Ausgangssignals (A) auf den Grad der Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle (2) geschlossen wird.
- 5 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als optisch aktives Element (12) ein Optokoppler verwendet wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als optisch aktives Element (12) eine Photodiode verwendet wird, deren Ausgangssignal (A) einem optischen Sensor, insbesondere einem Fototransistor (32), zugeführt wird.
- 20 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem ein dem optisch aktiven Element (12) zugeordnetes Vorschaltelement (24) derart eingestellt wird, daß bei Abgabe einer Ausgangsspannung (U) in Höhe eines vorgebbaren Spannungsgrenzwerts (UG) durch die Brennstoffzelle (2) der Anteil (I2) des dem optisch aktiven Element (12) zugeführten Ausgangstroms (I) einem für dieses charakteristischen Schwellstrom entspricht.
- 30 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem in einer eine Mehrzahl von hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen (2) umfassenden Brennstoffzellenanordnung (1) jede Brennstoffzelle (2) jeweils mittels eines ihr zugeordneten optisch aktiven Elements (12) auf Funktionsfähigkeit überwacht wird.
6. Brennstoffzellenanordnung (1) mit einer Anzahl von Brennstoffzellen (2), deren Ausgangselektroden jeweils über eine zu einem Lastkreis (4) parallel geschaltete Seitenschleife

- (22) miteinander verbunden sind, in die jeweils ein optisch aktives Element (12) geschaltet ist.
7. Brennstoffzellenanordnung (1) nach Anspruch 6, bei der das
5 den Brennstoffzellen (2) jeweils zugeordnete optisch aktive Element (12) als Optokoppler ausgebildet ist.
8. Brennstoffzellenanordnung (1) nach Anspruch 6, bei der das den Brennstoffzellen (2) jeweils zugeordnete optisch aktive
10 Element (12) als Fotodiode ausgebildet ist.
9. Brennstoffzellenanordnung (1) nach Anspruch 8, bei der die Fotodiode hinsichtlich ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik derart bemessen ist, daß bei Abgabe einer Ausgangsspannung
15 (U) in Höhe eines vorgebbaren Spannungsgrenzwerts (UG) durch die Brennstoffzelle (2) der Anteil (I2) des der Fotodiode zugeführten Ausgangstroms (I) einem für dieses charakteristischen Schwellstrom entspricht.
- 20 10. Brennstoffzellenanordnung (1) nach Anspruch 8 oder 9, bei der jede Fotodiode ausgangsseitig über ein optisches System, insbesondere über einen Lichtwellenleiter, mit einem zugeordneten optischen Sensor, insbesondere mit einem Phototransistor (32), verbunden ist.
25
11. Brennstoffzellenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei der zu einem oder jedem optisch aktiven Element (12) in der jeweiligen Seitenschleife (22) ein Vorschaltelement (24) in Reihe geschaltet ist.
30
12. Brennstoffzellenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 6 bis 11, bei der jedem aktiven optischen Element (12) eine Transformationseinheit zur Umsetzung seines Ausgangssignals in ein elektrisches Diagnosesignal zugeordnet ist, wobei die
35 Diagnosesignale einer gemeinsamen Auswerteeinheit (26) zu-führbar sind.

1 / 2

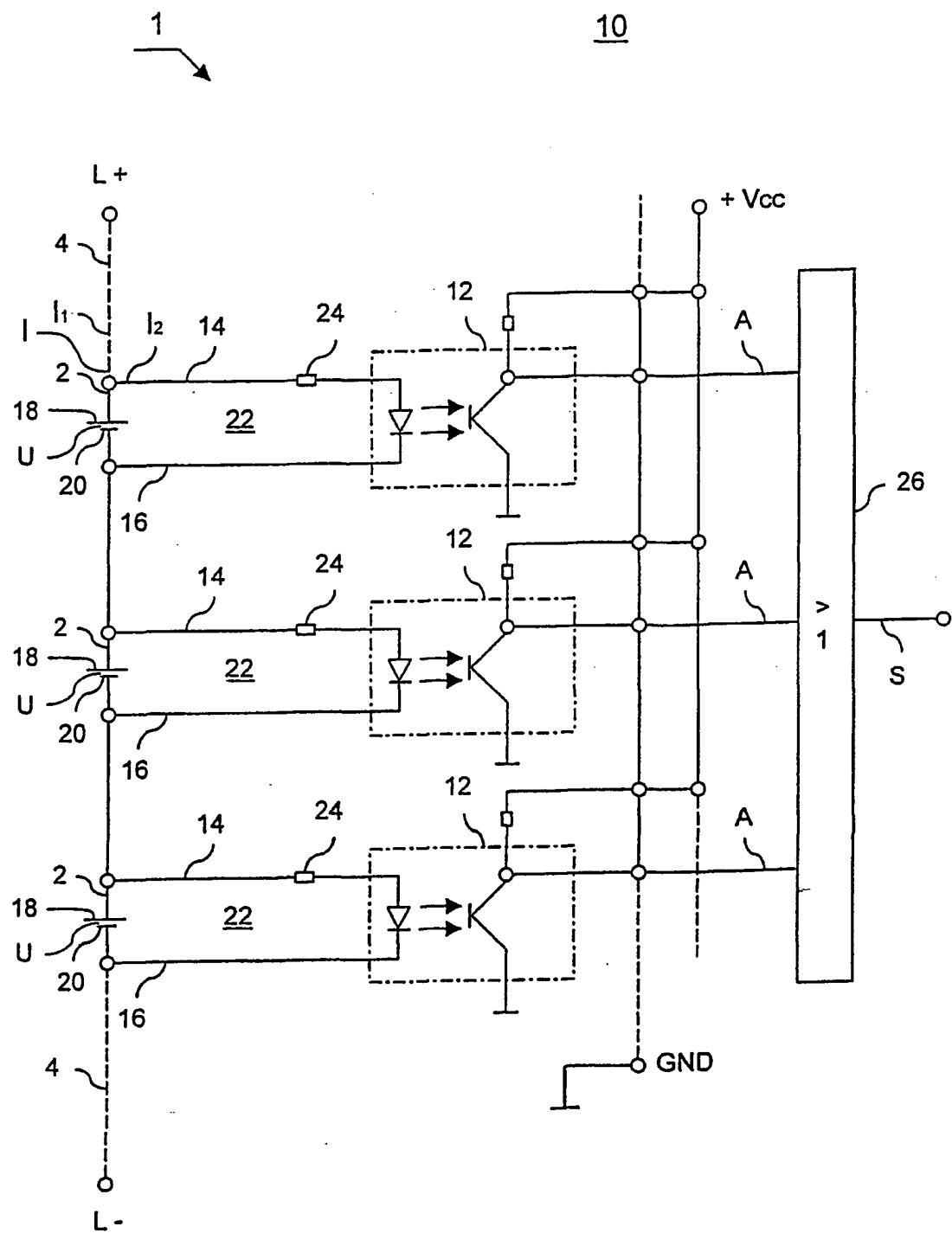


FIG. 1

212

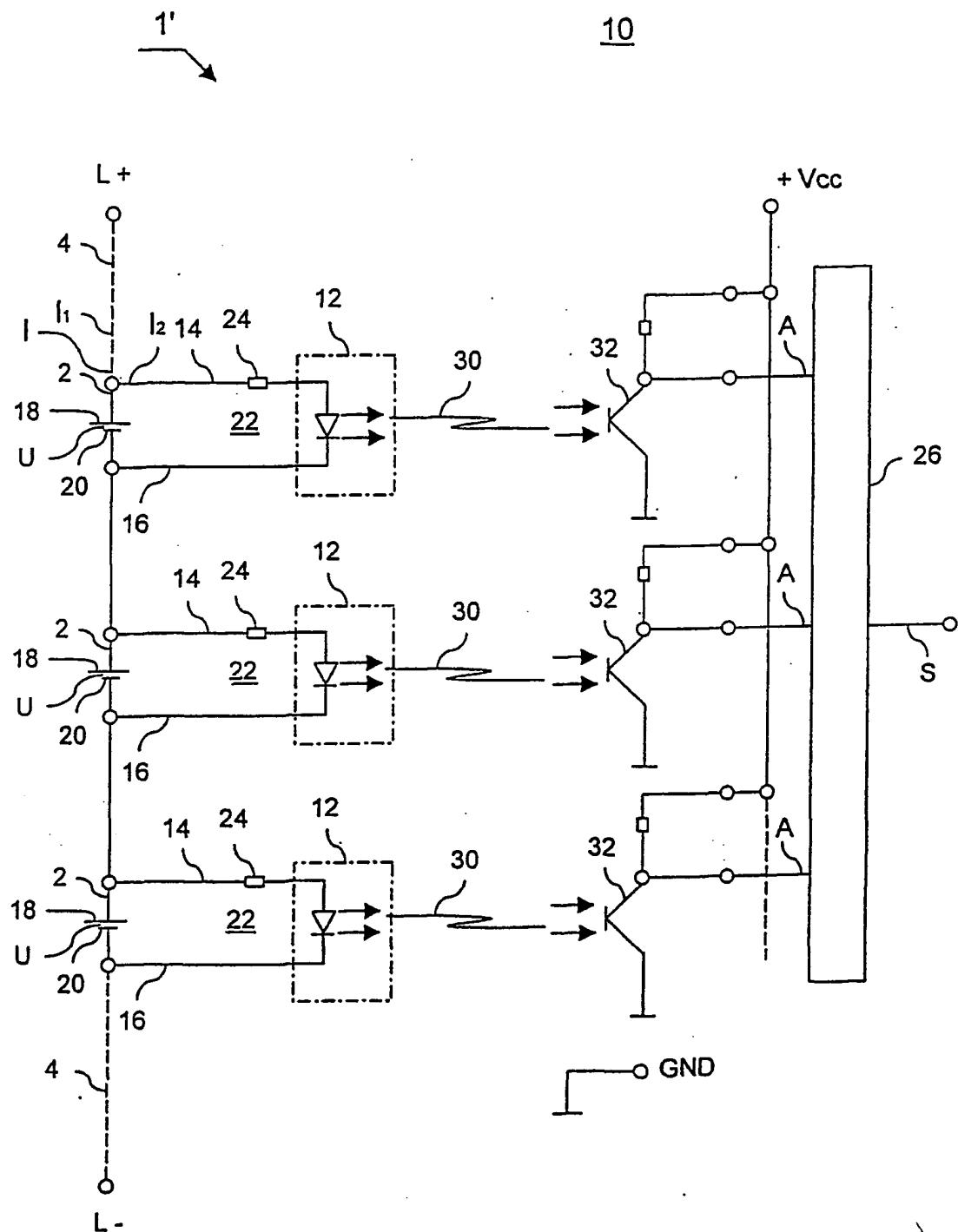


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----|----------------|
| In: | Application No |
| F | 01/03367 |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M G01R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 982 788 A (GEN MOTORS CORP) 1 March 2000 (2000-03-01) the whole document | 1-12 |
| A | EP 0 334 474 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 27 September 1989 (1989-09-27) claims 1-3 | 1-12 |
| A | DE 199 07 369 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH) 24 August 2000 (2000-08-24) claims 1-5 | 1-12 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search:

4 February 2002

Date of mailing of the international search report

12/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|----------------------|
| Int'l Application No |
| P 01/03367 |

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|----------------------------|--|--|------------------|
| EP 0982788 | A | 01-03-2000 | EP JP | 0982788 A2 2000067896 A | 01-03-2000 03-03-2000 | |
| EP 0334474 | A | 27-09-1989 | JP DE DE EP US | 1211860 A 68914312 D1 68914312 T2 0334474 A2 4883724 A | 25-08-1989 11-05-1994 25-08-1994 27-09-1989 28-11-1989 | |
| DE 19907369 | A | 24-08-2000 | DE AU WO EP | 19907369 A1 3146400 A 0049673 A1 1155469 A1 | 24-08-2000 04-09-2000 24-08-2000 21-11-2001 | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|----|------------------|
| In | als Aktenzeichen |
| F | : 01/03367 |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M GO1R

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationales Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENEN UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | EP 0 982 788 A (GEN MOTORS CORP) 1. März 2000 (2000-03-01) das ganze Dokument | 1-12 |
| A | EP 0 334 474 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 27. September 1989 (1989-09-27) Ansprüche 1-3 | 1-12 |
| A | DE 199 07 369 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 24. August 2000 (2000-08-24) Ansprüche 1-5 | 1-12 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

V Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

4. Februar 2002

12/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|----|------------------|
| In | des Aktenzeichen |
| F | E 01/03367 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| EP 0982788 | A | 01-03-2000 | EP | 0982788 A2 | | 01-03-2000 |
| | | | JP | 2000067896 A | | 03-03-2000 |
| EP 0334474 | A | 27-09-1989 | JP | 1211860 A | | 25-08-1989 |
| | | | DE | 68914312 D1 | | 11-05-1994 |
| | | | DE | 68914312 T2 | | 25-08-1994 |
| | | | EP | 0334474 A2 | | 27-09-1989 |
| | | | US | 4883724 A | | 28-11-1989 |
| DE 19907369 | A | 24-08-2000 | DE | 19907369 A1 | | 24-08-2000 |
| | | | AU | 3146400 A | | 04-09-2000 |
| | | | WO | 0049673 A1 | | 24-08-2000 |
| | | | EP | 1155469 A1 | | 21-11-2001 |